



(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
04.11.2009 Patentblatt 2009/45

(51) Int Cl.:
C25D 3/38 (2006.01) **H05K 3/24** (2006.01)
H05K 3/42 (2006.01) **C25D 5/18** (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **08008111.0**

(22) Anmeldetag: **28.04.2008**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MT NL NO PL PT
RO SE SI SK TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL BA MK RS

- **Roelfs, Bernd**
10179 Berlin (DE)
- **Rohde, Dirk**
10553 Berlin (DE)
- **Pliet, Thomas**
10407 Berlin (DE)

(71) Anmelder: **ATOTECH Deutschland GmbH**
10553 Berlin (DE)

(74) Vertreter: **Bressel, Burkhard**
Patentanwälte Bressel und Partner
Radickestrasse 48
12489 Berlin (DE)

(72) Erfinder:
• **Brunner, Heiko, Dr.**
10243 Berlin (DE)

(54) **Wässriges saures Bad und Verfahren zum elektronischen Abschneiden von Kupfer**

(57) Zur Erzeugung eines sehr gleichmäßigen Kupferniederschlags insbesondere in Blind Micro Vias (BMVs) und Trenches wird ein wässriges saures Bad zum elektrolytischen Abscheiden von Kupfer vorgeschlagen, das mindestens eine Kupferionenquelle, mindestens eine Säureionenquelle, mindestens eine Brighte-

ner-Verbindung und mindestens eine Leveler-Verbindung enthält, wobei mindestens eine Leveler-Verbindung ausgewählt ist aus der Gruppe, umfassend synthetisch hergestellte unfunktionalisierte Peptide und synthetisch hergestellte funktionalisierte Peptide und synthetisch hergestellte funktionalisierte Aminosäuren.

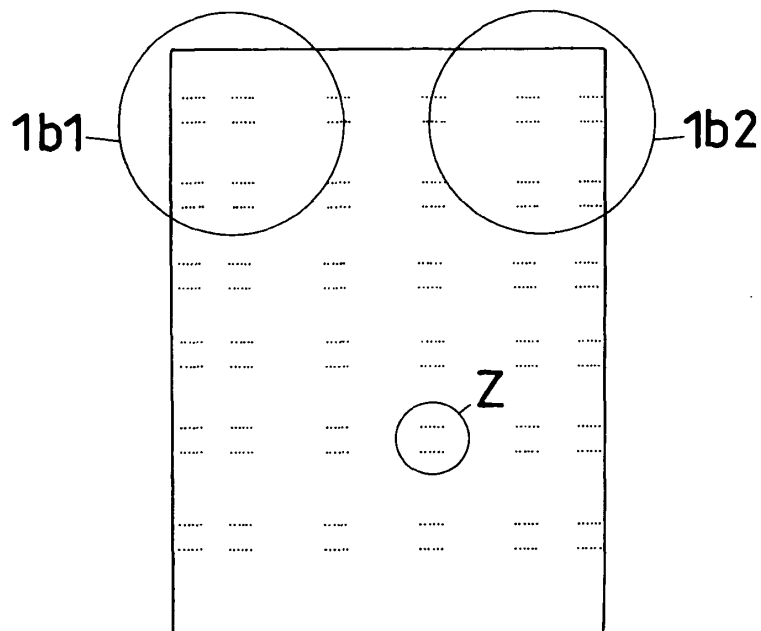


Fig.1b

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein wässriges saures Bad und ein Verfahren zum elektrolytischen Abscheiden von Kupfer, insbesondere zum Füllen von Blind Micro Vias (BMVs), Through Vias, Trenches und ähnlichen Strukturen auf Leiterplatten, Chip Carriern und Wafern.

[0002] Es ist bekannt, sauren elektrolytischen Kupferbädern zahlreiche verschiedene organische Zusatzstoffe zuzugeben. Damit können dekorative und funktionelle Eigenschaften der Kupferüberzüge gesteuert werden. Vor allem werden den Bädern Glanzbildner (Brightener) und Glanzträger (Carrier) zugegeben, um glänzende Schichten zu erhalten. Außerdem werden bei der Herstellung von Leiterplatten, Chip Carriern und Halbleiterwafern organische Verbindungen als Zusatzstoffe zu Verkupferungsbädern eingesetzt, die als Einebner (Leveler) dienen und die eine möglichst gleichmäßige Abscheidung von Kupfer in und auf verschiedenen Bereichen der Leiterplattenoberfläche bzw. der Leiterplattenstruktur, z.B. den Trenches oder den BMVs, ermöglichen sollen.

[0003] Die gleichmäßige Abscheidung von Kupfer ist auf Grund der geometrischen Anordnung und Ausbildung der einzelnen Bereiche insbesondere in Trenches, BMVs oder Through Vias oft schwierig, da diese Bereiche ein unterschiedliches elektrisches Abscheideverhalten zeigen. Insbesondere in sehr kleinen derartigen Strukturen (im mittleren bis unteren μm -Bereich) werden Einflüsse der Diffusion der Metallionen und der Additive zur Abscheidestelle dominant. Eine gleichmäßige Abscheidung von Kupfer ist die Voraussetzung für den Aufbau von komplexen Leiterstrukturen. Andernfalls kann es passieren, dass beispielsweise an den Wänden der Through Vias keine ausreichende oder eine übermäßige Abscheidung erfolgt, was zu deren Unbrauchbarkeit und damit zum Ausschuss der gesamten Leiterplatte oder des Chip Carriers führt. Zum gleichen Ergebnis führt eine unzureichende und ungleichmäßige Metallisierung der Trenches und BMVs an Leiterplatten, Chip Carriern und Wafern, da sich in den sehr kleinen Strukturen, die mit dem Metall vollständig gefüllt werden sollen, Hohlräume (Voids) im Kupferniederschlag bilden oder sich die Strukturen nach dem Verkupfern auf der Oberfläche durch Unebenheiten abbilden können. Dadurch werden zusätzliche Arbeitsschritte und Materialkosten beim Aufbau nachfolgender Schichten erforderlich und können Probleme durch nicht mehr tolerierbare Impedanzschwanken entstehen.

[0004] In US-Patent Nr. 2,876,178 ist ein basisches cyanidisches Kupferbad beschrieben, in dem Aminosäuren oder sekundäre Aminosäurederivate, wie Peptone und Peptide, enthalten sind. Diese Additive sollen vorteilhafte Wirkungen für die Kupferabscheidung haben.

[0005] In US-Patent Nr. 5,215,645 ist ein Kupferbad zum elektrolytischen Bilden einer Kupferfolie zur Verwendung beim Aufbau einer Leiterplatte beschrieben. Das Kupferbad enthält neben anderen Zusätzen Gelatine-Verbindungen. Derartige Verbindungen werden als hochpolymere Proteine von Aminosäuren mit einem Molekulargewicht von 10.000 bis 300.000 beschrieben. Gelatine-Additive werden gemäß der Beschreibungseinleitung in diesem Dokument zur Kontrolle der Rauheit des abgeschiedenen Kupferüberzuges verwendet. Zusätzlich ist eine aktive Schwefelverbindung enthalten, vorzugsweise Thioharnstoff, um die Rauheit des abgeschiedenen Kupfers zu begrenzen.

[0006] Auch in US 2004/0188263 A1 ist die Erzeugung einer Kupferfolie für die Herstellung von Leiterplatten mittels eines Kupferbades beschrieben. Das hierfür verwendete Bad enthält u.a. Leim, Gelatine und Kollagenpeptide. Die gebildete Kupferfolie ermöglicht die einfachere Einbringung von mit einem Laser gebohrten Löchern beim Leiterplattenbau durch die Kupferfolie hindurch, ohne dass z.B. eine Nickelmetall-Hilfsschicht benötigt wird.

[0007] Auch die Herstellung von leistungsfähigeren integrierten Schaltungen für IC-Chips fordert den Einsatz leistungsfähigerer Kupferabscheidebäder mit entsprechenden Badzusätzen, wobei einige der oben genannten Anforderungen noch stärker zum Tragen kommen. In P.M.Vereecken et al., „The chemistry of additives in damascene copper plating“, IBM J. Res. & Dev., Vol. 49 (Jan. 2005), No. 1, 3-18, sind Zusammensetzungen beschrieben, enthaltend beispielsweise Polyether, auf Schwefel basierende organische Verbindungen und Leveler, wie Thioharnstoff, Benzotriazol (BTA) und Janus Grün B (JGB), mit welchen spiegelähnliche Kupferoberflächen erzeugt werden können und die eine beschleunigte Kupferabscheidung in feinsten Trenches ermöglichen.

[0008] In US 2002/0195351 A1 ist eine Zusammensetzung für die elektrolytische Abscheidung von Kupfer auf integrierten Schaltkreisen, beispielsweise in schmalen Trenches für Leiterbahnen oder Leiterbahnverbindungen (Vias) offenbart. Die Zusammensetzung enthält neben anderen Zusätzen schwefelhaltige Aminosäuren als Pollermittel, beispielsweise Cystein, Percystein, Glutathion, deren Derivate und Salze.

[0009] Mit der fortschreitenden Miniaturisierung von Leiterplatten bzw. dem komplexer werdenden Aufbau von Leiterplatten und Wafern, unter anderem mit dem Ziel größere Rechenkapazitäten bereitzustellen und/oder Funktionalitäten auf immer kleinerem Raum zur Verfügung zu stellen, steht die Industrie vor immer neuen Herausforderungen. Dabei wird die Geometrie beispielsweise der Leiterplatten bzw. der Leiterbahnstrukturen sowie der Leiterstrukturen auf Leiterplatten, Chip Carriern und Halbleiterwafern immer komplizierter. Beispielsweise wird das Verhältnis von Kupferdicke zur Breite einer Leiterbahn bzw. der Lochtiefe zum Lochdurchmesser (Aspektverhältnis) stetig größer, da die Lochdurchmesser immer kleiner und die Leiterbahnen immer schmaler werden.

[0010] Insbesondere hat es sich gezeigt, dass die Gleichmäßigkeit der Metallabscheidung mit den bekannten Verfahren auf Leiterplatten, Chip Carriern und Halbleiterwafern nicht ausreichend ist, um eine sichere Erzeugung der Lei-

terstrukturen in Trenches und Vias zu gewährleisten. Durch die immer kleiner werdenden Strukturen wird beim Abscheiden von Kupfer eine Kupferschicht mit unebener Oberfläche gebildet. Dies führt beim Damaszenerverfahren zur Erzeugung der Leiterstrukturen dazu, dass ein verlässliches Ergebnis beim chemisch-mechanischen Polieren nicht mehr ohne weiteres erreicht werden kann. Denn bei diesem Verfahrensschritt wird vorausgesetzt, dass die beim elektrolytischen Abscheiden erzeugten Kupferoberflächen weitgehend glatt und eben sind, um einen sicheren Abtrag bis zu der gewünschten Tiefe zu erreichen. Außerdem stellt sich heraus, dass die gewünschten Wirkungen nicht mit der erforderlichen Reproduzierbarkeit eintreten.

[0011] Um diesen Anforderungen gerecht zu werden, werden Badlösungen zum akkurat gleichmäßigen Abscheiden von Kupfer benötigt, die diese Wirkung auch reproduzierbar erbringen. Insbesondere werden Badlösungen gesucht, die geeignet sind, Trenches und BMVs derart zu füllen, dass die gebildeten Leiterstrukturen eine gleichmäßige Schichtdickenverteilung und gute Leitfähigkeit zeigen; dass also die gebildeten Leiterbahnen keine sogenannte Ski Slope-Form (konkave Form der Kupferoberfläche im Querschnitt entsprechend der Rundung einer Skispitze) und auch keine anderen konkaven Strukturen und die BMVs keine sogenannte Dimple-Form (Einsenkung der Kupferoberfläche an der Stelle des Vias) aufweisen. Dabei dürfen sich außerdem die Fülleigenschaften der Badlösungen, wie insbesondere die Mikrostrukturierung, nicht verschlechtern.

[0012] Mit den vorgenannten Kupferbadlösungen können die genannten Anforderungen nicht erfüllt werden. Insbesondere kann eine gleichmäßige Schichtdickenverteilung des abgeschiedenen Kupfers insbesondere in Trenches und BMVs nicht und jedenfalls nicht reproduzierbar erreicht werden.

[0013] Der vorliegenden Erfindung liegt von daher das Problem zugrunde, dass die bekannten Badlösungen nicht geeignet sind, kleinste Strukturen von Durchgangslöchern, Trenches und BMVs mit der ausreichenden Präzision gleichmäßig, d.h. mit einer möglichst ebenen Kupferoberfläche, zu füllen. Der vorliegenden Erfindung liegt von daher die Aufgabe zugrunde, diese Probleme zu lösen und darüber hinaus zu gewährleisten, dass die genannten Anforderungen auch unter Bedingungen der Massenproduktion konstant erreichbar sind.

[0014] Insbesondere sollen kleinste Strukturen, wie Durchgangslöcher, Trenches und BMVs, auf Leiterplatten, Chip Carriern und Halbleiterwafern so gefüllt werden, dass sich keine nachteiligen Effekte, wie Ski-Slope und Dimple, einstellen und dass sich insgesamt eine ebene Oberfläche mit gleichmäßiger Schichtdicke ergibt.

[0015] Die Aufgabe wird gelöst durch ein wässriges saures Bad zur elektrolytischen Abscheidung von Kupfer, das mindestens eine Kupferionenquelle, mindestens eine Säureionenquelle, mindestens eine Brightener-Verbindung und mindestens eine Leveler-Verbindung enthält, wobei mindestens eine Leveler-Verbindung ausgewählt ist aus der Gruppe, umfassend synthetisch hergestellte unfunktionalisierte Peptide, synthetisch hergestellte funktionalisierte Aminosäuren und synthetisch hergestellte funktionalisierte Peptide.

[0016] Die Aufgabe wird ferner gelöst durch ein Verfahren zum elektrolytischen Abscheiden von Kupfer auf einem Werkstück, das die folgenden Verfahrensschritte umfasst: (i) Bereitstellen des erfindungsgemäßen wässrigen sauren Bades zum elektrolytischen Abscheiden von Kupfer sowie mindestens eine Anode, (ii) In-Kontakt-Bringen des Werkstückes und mindestens einer Anode mit dem erfindungsgemäßen wässrigen sauren Bad und (iii) Erzeugen eines elektrischen Stromflusses zwischen dem Werkstück und mindestens einer Anode, so dass Kupfer auf dem Werkstück abgeschieden wird. Dies wird dadurch bewerkstelligt, dass das Werkstück und mindestens eine Anode mit einer Strom- bzw. Spannungsquelle verbunden werden.

[0017] Das erfindungsgemäße wässrige saure Bad und das erfindungsgemäße Verfahren werden vorzugsweise bei der elektrolytischen Beschichtung von Leiterplatten, Chip Carriern und Halbleiterwafern oder auch beliebigen anderen Schaltungsträgern angewendet und dienen insbesondere in Halbleiterwafern, aber auch in Leiterplatten und Chip Carriern dazu, Trenches, Blind Micro Vias, Through Vias (Durchgangslöcher) und ähnliche Strukturen mit Kupfer zu füllen.

[0018] Soweit in dieser Beschreibung und in den Ansprüchen der Begriff "Aminosäure" verwendet wird, so ist darunter eine Verbindung zu verstehen, die mindestens eine Aminogruppe und mindestens eine Carboxylgruppe aufweist. Dabei handelt es sich sowohl um proteinogene Aminosäuren (α -Aminocarbonsäuren) als auch um nicht-proteinogene Aminosäuren. Die Aminosäuren können unabhängig voneinander in S- oder L-Konfiguration vorkommen. Es können u.a. folgende Aminosäuren vorkommen, Alanin, Arginin, Asparagin, Asparaginsäure, Cystein, Glutaminsäure, Glutamin, Glycin, Histidin, Isoleucin, Leucin, Lysin, Methionin, Phenylalanin, Prolin, Serin, Threonin, Tryptophan, Tyrosin, Valin. Ferner können die Aminosäuren auch unabhängig von einander derivatisiert, insbesondere methyliert, sein oder beispielsweise Schutzgruppen tragen. Als Aminosäure ist jedoch keine Verbindung zu verstehen, die im Molekül über eine Peptid-(NH-CO)-Bindung verfügt.

[0019] Soweit in dieser Beschreibung und in den Ansprüchen der Begriff "Peptid" verwendet wird, so ist darunter eine geradkettige oder verzweigt-kettige (auch sternförmige) Aminosäurekette mit mindestens zwei Aminosäureeinheiten zu verstehen, die über eine Peptid-(NH-CO)-Bindung miteinander verknüpft sind. Die Aminosäuren können in der Kette in jeder beliebigen Reihenfolge, Konfiguration und Häufigkeit vorkommen. Soweit in der Beschreibung und in den Ansprüchen der Begriff "unfunktionalisiertes Peptid" verwendet wird, so ist darunter ein Peptid zu verstehen, das nicht mit einem Polyalkylenglykol- oder mit einem Polyalkylenimin- oder mit einem Polyvinylalkohol-Rest und auch mit keinem anderen Rest funktionalisiert ist. Soweit in der Beschreibung und in den Ansprüchen der Begriff "funktionalisiertes

Peptid" oder "funktionalisierte Aminosäure" verwendet wird, ist darunter ein Peptid bzw. eine Aminosäure zu verstehen, an das bzw. an die ein Radikal gebunden ist, das eine Wirkung im Hinblick auf die Leveler-Verbindung hat, beispielsweise eine verbesserte Leveling-Wirkung und/oder eine Erhöhung der Löslichkeit der Leveler-Verbindung in dem wässrigen sauren Bad.

[0020] Soweit in dieser Beschreibung und in den Ansprüchen der Begriff "Oligopeptid" verwendet wird, so ist darunter ein Peptid zu verstehen, das aus bis zu zehn Aminosäuren besteht, die untereinander über Peptidbindungen verknüpft sind. Somit sind unter Oligopeptiden insbesondere Dipeptide, Tripeptide, Tetrapeptide, aber auch höhere Peptidhomologe zu verstehen. Oligopeptide grenzen sich gegenüber Polypeptide durch die Kettenlänge ab: Bis zu 10 Aminosäuren lange Peptide sind den Oligopeptiden zuzurechnen, während über 10 Aminosäuren lange Peptide als Polypeptide anzusehen sind.

[0021] Soweit in dieser Beschreibung und in den Ansprüchen der Begriff "Polypeptid" verwendet wird, so ist darunter ein Peptid zu verstehen, das aus über zehn bis zu beispielsweise 100 Aminosäuren besteht, die über Peptidbindungen miteinander verknüpft sind.

[0022] Peptide können nach anerkannten Methoden der Chemie hergestellt werden. Der Fachmann kennt derartige Herstellungsverfahren. Erfindungsgemäß werden die unfunktionalisierten Peptide und funktionalisierten Peptide und funktionalisierten Aminosäuren durch Synthese hergestellt. Derartige Verfahren sind auf dem Fachgebiet gut bekannt (siehe beispielsweise F. Albericio "Developments in peptide and amide synthesis", Current Opinion in Chemical Biology 8 (2004) 211-221). Insofern wird der Inhalt dieser Veröffentlichung durch Inbezugnahme in den vorliegenden Offenbarungsgehalt aufgenommen.

[0023] Soweit in dieser Beschreibung und in den Ansprüchen der Begriff "Alkyl" verwendet wird, so ist darunter ein Kohlenwasserstoffradikal mit der allgemeinen chemischen Formel C_nH_{2n+1} zu verstehen, wobei n eine ganze Zahl von 1 bis 50 ist. C_1 - C_8 beispielsweise umfasst u.a. Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec-Pentyl, tert-Pentyl, neo-Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl. Alkyl kann unter Ersetzung jeweils eines H-Atoms durch eine funktionelle Gruppe, beispielsweise OH, Hal (F, Cl, Br, I), CHO, COOH, COOR u.a., substituiert sein.

[0024] Soweit in dieser Beschreibung und in den Ansprüchen der Begriff "Aryl" verwendet wird, so ist darunter ein ringförmiges aromatisches Kohlenwasserstoff-Radikal zu verstehen, beispielsweise Phenyl oder Naphthyl, bei dem einzelne Ringkohlenstoffatome durch N, O und/oder S ersetzt sein können, beispielsweise Benzthiazolyl. Darüber hinaus kann Aryl unter Ersetzung jeweils eines H-Atoms durch eine funktionelle Gruppe, beispielsweise OH, Hal (F, Cl, Br, I), CHO, COOH, COOR u.a., substituiert sein.

[0025] Soweit in dieser Beschreibung und in den Ansprüchen der Begriff "Glanzbildner" (Brightener) verwendet wird, so sind darunter Stoffe zu verstehen, die eine glanzbildende und inhibierende Wirkung bei der Kupferabscheidung ausüben. Es handelt sich dabei im Allgemeinen um organische Verbindungen, insbesondere Schwefel enthaltende organische Verbindungen, vorzugsweise um organische Thiole, Sulfide, Disulfide oder Polysulfide, beispielsweise um aliphatische Thiole, Sulfide, Disulfide und Polysulfide. Damit diese Verbindungen eine ausreichende Löslichkeit in dem wässrigen sauren Bad haben, enthalten sie vorzugsweise zusätzlich jeweils mindestens eine polare Gruppe, beispielsweise eine oder zwei Sulfonsäuregruppen bzw. deren Salzgruppen.

[0026] Soweit in dieser Beschreibung und in den Ansprüchen der Begriff "Glanzträger" (Carrier) verwendet wird, so sind darunter Stoffe zu verstehen, die eine die Kupferabscheidung fördernde Wirkung ausüben. Es handelt sich dabei im Allgemeinen um organische Verbindungen, insbesondere Sauerstoff enthaltende hochmolekulare Verbindungen, vorzugsweise um Polyalkylenglykol-Verbindungen.

[0027] Interessanterweise hat es sich herausgestellt, dass unfunktionalisierte Aminosäuren keine einebnende Wirkung haben. Wenn anstelle von Aminosäuren synthetisch hergestellte Peptide bzw. die synthetisch hergestellten funktionalisierten Peptide und synthetisch hergestellten funktionalisierten Aminosäuren eingesetzt werden, stellt sich in überraschender Weise ein völlig anderes Verhalten ein. Dabei wird dann je nach Kettenlänge und Typ der Aminosäure in den Peptiden eine einebnende Wirkung bis hin zur Auffüllung von Blind Micro Vias und ähnlichen Strukturen beobachtet. Eine noch besser einebnende Funktion haben die Peptide und Aminosäuren, wenn sie mit einer Polymerkette aus PEG, PPG/PEG oder Polyethylenimin oder auch Polyvinylalkohol verknüpft sind. Über die Kettenlänge und auch den Kettentyp können dann gezielt Eigenschaften variiert werden. Die Herstellung von Addukten aus Peptiden und PEG und deren positive Wirkung in therapeutischen und biotechnologischen Anwendungen ist zum Beispiel von F. M. Veronese beschrieben ("Peptide and protein PEGylation: a review of problems and solutions", Biomaterials 22 (2001) 405-417). Insofern wird der Inhalt dieser Veröffentlichung durch Inbezugnahme in den vorliegenden Offenbarungsgehalt aufgenommen.

[0028] Mit dem erfindungsgemäßen wässrigen sauren Bad und dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es möglich, Kupfer in Vertiefungen mit sehr kleinen Strukturabmessungen mit Strukturbreiten von etwa 50 μm und kleiner, beispielsweise In Trenches und BMVs, sehr gleichmäßig abzuscheiden. Insbesondere ist es möglich, diese Vertiefungen vollständig und ohne Hohlräume zu füllen. Dabei ist gewährleistet, dass sich eine Kupferoberfläche bildet, die weitgehend glatt und eben ist und praktisch keine Verformungen zeigt. Beispielsweise sind Einsenkungen (Dimple) im Bereich von BMVs kaum noch zu beobachten, und eine ungleichmäßige Form der Leiterstrukturen in Trenches in Form eines Ski

slope wird vollständig unterdrückt, so dass sich im Querschnitt der Leiterstruktur eine ideale oder zumindest nahezu ideale rechteckige Form ergibt. Dies wird dadurch erreicht, dass Kupfer in den Trenches mit ebener Oberfläche abgeschieden wird.

[0029] Gegenüber den bekannten Bädern zum elektrolytischen Abscheiden von Kupfer, beispielsweise den aus US-Patent Nr. 2,876,178, US-Patent Nr. 5,215,645 und US 2004/0188263 A1 bekannten Bädern, bei denen aus tierischen Produkten gewonnene Additive verwendet werden (beispielsweise Hydrolyseprodukte aus Kollagen, Gel bildenden Albuminoiden, Fibroiden, Keratinen (US-Patent Nr. 2,876,178), Gelatine, üblicherweise aus tierischem Knochenleim gewonnen (US-Patent Nr. 5,215,645), Leim, Gelatine oder Kollagenpeptid (US 2004/0188263 A1)), enthält das erfindungsgemäße wässrige saure Bad synthetisch hergestellte unfunktionalisierte Peptide und/oder synthetisch hergestellte funktionalisierte Peptide und/oder synthetisch hergestellte funktionalisierte Aminosäuren. Synthetisch hergestellte Stoffe weisen eine definierte Stoffidentität und -zusammensetzung auf, während die Additive in den bekannten Bädern Gemische unterschiedlicher Verbindungen sind. Deren Identität und Zusammensetzung sind kaum bekannt und daher undefiniert. Insbesondere können sich je nach Gewinnungs- bzw. Aufbereitungsmethode sowie Quelle für diese Stoffe unterschiedliche Stoffzusammensetzungen ergeben, beispielsweise schon in unterschiedlichen Chargen. Da die einzelnen Stoffe je nach Aufbau und Zusammensetzungen zudem unterschiedliche Eigenschaften haben und im Hinblick auf die gewünschten Wirkungen evtl. inaktiv sind oder sogar negative Eigenschaften haben, kann deren Wirkungsprofil in Abhängigkeit von der Herstellungsmethode sowie von der Art der eingesetzten Rohstoffe erheblich variieren und sogar Wirkungen aufweisen, die völlig unerwünscht sind.

[0030] Dadurch dass die unfunktionalisierten Peptide und funktionalisierten Peptide und funktionalisierten Aminosäuren synthetisch hergestellt sind, stellt sich dieses Problem nicht. Indem nämlich einheitliche Verbindungen hergestellt werden, wird auch ein klar definiertes Wirkungsprofil erreicht.

[0031] Ferner wird das erwünschte Wirkungsprofil nur dann erreicht, wenn sich im Abscheidungsbad sowohl die synthetisch hergestellten Peptide und/oder die synthetisch hergestellten funktionalisierten Peptide und/oder die synthetisch hergestellten funktionalisierten Aminosäuren als auch mindestens eine Brightener-Verbindung befinden. Erst das Zusammenspiel der Peptide bzw. Aminosäuren mit dem Brightener ergibt den gewünschten Effekt. Abgesehen davon, dass das Abscheidungsbad von US 2002/0195351 A1 keine unfunktionalisierten Peptide und auch keine funktionalisierten Peptide oder funktionalisierten Aminosäuren enthält, sondern bestimmte Aminosäuren, nämlich Schwefel enthaltende Aminosäuren, die unfunktionalisiert sind, enthält das Abscheidungsbad von US 2002/0195351 A1 außerdem auch keine Brightener-Verbindung. Somit weist dieses Bad nicht die gewünschten Eigenschaften auf.

[0032] Vorzugsweise sind die Peptide und Aminosäuren mit Polyalkylenglykol- und/oder mit Polyalkylenimin-Gruppen und/oder mit Polyvinylalkohol-Resten funktionalisiert.

[0033] Besonders bevorzugt ist es, wenn die Peptide Oligopeptide sind. Derartige Verbindungen enthalten vorzugsweise 2 - 10, ganz bevorzugt 2 - 4 Aminosäureeinheiten. Insbesondere derartige Verbindungen sind geeignet, die gewünschte Wirkung hervorzurufen. Ganz besonders bevorzugt sind Dipeptide und gegebenenfalls Tripeptide und Tetrapeptide. In dem erfindungsgemäßen wässrigen sauren Bad können auch Gemische dieser Verbindungen enthalten sein. Ein besonders bevorzugtes Dipeptid ist $\text{NH}_2\text{-Gly-Leu-OH}$.

[0034] Weiter bevorzugt sind unfunktionalisierte und funktionalisierte Peptide, bei denen sich am C-Terminus eine End-Aminosäure befindet, die ausgewählt ist aus der Gruppe, umfassend Leucin, Isoleucin, Methionin, Phenylalanin, Tryptophan, Asparagin, Glutamin, Thyrosin, Lysin, Arginin, Histidin.

[0035] Weiter bevorzugt sind unfunktionalisierte und funktionalisierte Peptide gemäß der vorliegenden Erfindung, die mindestens eine beta-Aminosäure enthalten, die ausgewählt ist aus der Gruppe, umfassend beta-Alanine, beta-Phenylalanin, beta-Tryptophan, beta-Thyrosin, beta-Leucin, beta-Isoleucin, beta-Glutamin, beta-Glutaminsäure, beta-Histidin, beta-Methionin, Asparaginsäure.

[0036] Diese vorstehend genannten Verbindungen zeigen moderate BMV-Fülleigenschaften. Im Gegensatz zu herkömmlichen Levelern verursachen diese Verbindungen einen geringeren ski-slope als herkömmliche Leveller. Dieser Effekt kann genutzt werden, um in einem erfindungsgemäßen Bad die Line shape (das Oberflächenprofil) gezielt zu beeinflussen, ohne dass das BMV-Füllen beeinträchtigt wird.

[0037] Weiterhin erfindungsgemäß sind Leveler, in denen die Peptide und Aminosäuren mit Polyalkylenglykol- und/oder mit Polyalkylenimin-Gruppen und/oder mit Polyvinylalkohol-Resten funktionalisiert sind.

[0038] Bevorzugte Polyalkylenglykol- und Polyalkylenimin-Gruppen sind Reste, die die allgemeine chemische Formel $-(\text{X-CHR-CH}_2)_n\text{-R}'$ haben, wobei X O oder NH ist, R H oder Methyl ist, jedes X und jedes R in einem (X-CHR-CH_2) unabhängig von jedem X und R in einem anderen (X-CHR-CH_2) gewählt werden können, n eine ganze Zahl von 2 bis 1000 ist und R' H, Alkyl oder Aryl ist. R' ist vorzugsweise H. Wenn R' Alkyl ist, kann Alkyl insbesondere $\text{C}_1\text{-C}_8\text{-Alkyl}$ sein. Wenn R' Aryl ist, kann Aryl insbesondere $\text{C}_5\text{-C}_{12}\text{-Aryl}$ sein (wobei nur die Anzahl der aromatischen Ringkohlenstoffatome angegeben ist).

[0039] Vorteilhaft ist ferner, wenn $-(\text{X-CHR-CH}_2)_n\text{-R}'$ aus der Gruppe ausgewählt ist, umfassend Homo-Polyethylen-glykol-Radikale, Homo-Polypropylenglykol-Radikale, Homo-Polyethylenimin-Radikale und Copolymer-Radikale aus mindestens zwei Einheiten, ausgewählt aus der Gruppe, umfassend Ethylenglykol-, Propylenglykol- und Ethylenimin-

Einheiten. Insbesondere können die Copolymer-Radikale alternierende, statistische, Gradienten-, Block- und Pfropf-Copolymer-Radikale sein. Insbesondere bevorzugt sind Blockcopolymer-Radikale, die Ethylenglykol- und Propylenglykol-Einheiten enthalten.

[0040] Beispielsweise kann $-(X-CHR-CH_2)_n-R'$ folgende Reste darstellen: $-(O-CH_2-CH_2)_n-H$, $-(O-CH(CH_3)-CH_2)_n-H$, $-(N-CH_2-CH_2)_n-H$.

[0041] Der Rest $-(X-CHR-CH_2)_n-R'$ kann ein mittleres Molekulargewicht von 300 bis 35.000 Dalton, vorzugsweise von 800 bis 15.000 Dalton haben. n liegt vorzugsweise in einem Bereich von 20 bis 500.

[0042] Aminosäuren und/oder Peptide mit Polyvinylalkohol-Resten können sich bevorzugt durch Reaktion von Polyvinylalkohol mit Aminosäuren und/oder Peptiden bilden.

[0043] Die Konzentration aller Leveler-Verbindungen zusammen in dem erfindungsgemäßen Bad beträgt vorzugsweise mindestens 0,01 mg/l, besonders bevorzugt mindestens 0,1 mg/l und am meisten bevorzugt mindestens 0,2 mg/l. Die Leveler-Konzentration beträgt vorzugsweise höchstens 1000 mg/l, besonders bevorzugt höchstens 10 mg/l und am meisten bevorzugt höchstens 2 mg/l. Diese Werte für die Untergrenze und für die Obergrenze können beliebig miteinander kombiniert werden.

[0044] Das erfindungsgemäße wässrige saure Bad enthält ferner zusätzlich mindestens eine Brightener (Glanzbildner)-Verbindung. Insbesondere kann das erfindungsgemäße wässrige saure Bad mindestens eine Brightener-Verbindung enthalten, die ausgewählt ist aus der Gruppe, umfassend organische Schwefel enthaltende Verbindungen. Weiter bevorzugt ist mindestens eine Brightener-Verbindung, die ausgewählt ist aus der Gruppe, umfassend organische Thiol-, Sulfid-, Disulfid- und Polysulfid-Verbindungen. Ganz besonders bevorzugt ist mindestens eine Brightener-Verbindung, die ausgewählt ist aus der Gruppe, umfassend 3-(Benzthiazolyl-2-thio)-propylsulfonsäure, 3-Mercapto-propan-1-sulfonsäure, Ethylendithiodipropylsulfonsäure, Bis-(p-sulfophenyl)-disulfid, Bis-(ω -sulfobutyl)-disulfid, Bis-(ω -sulfiohydroxypropyl)-disulfid, Bis-(ω -sulfopropyl)-disulfid, Bis-(ω -sulfopropyl)-sulfid, Methyl-(ω -sulfopropyl)-disulfid, Methyl-(ω -sulfopropyl)-trisulfid, O-Ethyl-dithiokohlensäure-S-(ω -sulfopropyl)-ester, Thioglykolsäure, Thiophosphorsäure-O-ethylbis-(ω -sulfopropyl)-ester, Thiophosphorsäure-tris-(ω -sulfopropyl)-ester sowie deren Salze.

[0045] Die Konzentration aller Brightener-Verbindungen zusammen in dem erfindungsgemäßen wässrigen sauren Bad beträgt vorzugsweise mindestens 0,01 mg/l, besonders bevorzugt mindestens 0,05 mg/l und am meisten bevorzugt mindestens 0,1 mg/l. Die Brightener-Konzentration beträgt vorzugsweise höchstens 100 mg/l, besonders bevorzugt höchstens 10 mg/l und am meisten bevorzugt höchstens 2 mg/l. Diese Werte für die Untergrenze und für die Obergrenze können beliebig miteinander kombiniert werden.

[0046] Ferner kann das erfindungsgemäße wässrige saure Bad zusätzlich mindestens eine Carrier-Substanz enthalten. Derartige Verbindungen können beispielsweise Sauerstoff enthaltende hochmolekulare Verbindungen sein. Hierbei handelt es sich vorzugsweise um eine Polyalkylenglykol-Verbindung, beispielsweise einen Polyalkylenglykol oder einen Säureester, insbesondere einen Carbonsäureester eines Polyalkylenglykols oder einen Ether aus einem Polyalkylenglykol und einem oder mehreren Alkoholen, wie einen Alkanolether oder einen Phenoether eines Polyalkylenglykols. Derartige Additive sind beispielsweise: Polyvinylalkohol, Carboxymethylcellulose, Polyethylenglykol, Polypropylenglykol, Stearinsäurepolyglykolester, Ölsäurepolyglykolester, Stearylalkoholpolyglykolether, Nonylphenolpolyglykolether, Octanolpolyalkylenglykolether, Octanediol-bis-(polyalkylenglykolether), Poly(ethylenglykol-*ran*-propylenglykol), Poly(ethylenglykol)-*block*-poly(propylenglykol)-*block*-poly(ethylenglykol), Poly(propylenglykol)-*block*-poly(ethylenglykol)-*block*-poly(propylenglykol). Die Konzentration dieser Verbindungen beträgt vorzugsweise mindestens etwa 0,005 g/l, besonders bevorzugt mindestens etwa 0,01 g/l. Die Konzentration beträgt höchstens etwa 20 g/l, besonders bevorzugt höchstens etwa 5 g/l. Diese Werte für die Untergrenze und für die Obergrenze können beliebig miteinander kombiniert werden.

[0047] Das Kupferbad enthält eine Kupferionenquelle, beispielsweise Kupfersulfat, sowie ferner eine die elektrische Leitfähigkeit des Bades erhöhende Verbindung, beispielsweise Schwefelsäure, als Säureionenquelle und kann üblicherweise ein Chlorid enthalten. Diese Grundzusammensetzung des Bades kann in weiten Grenzen variiert werden. Im Allgemeinen wird eine wässrige Lösung mit folgender Zusammensetzung benutzt: Kupfersulfat ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$): 20 bis 250 g/l, vorzugsweise 60 bis 80 g/l oder 180 bis 220 g/l; Schwefelsäure: 50 bis 350 g/l, vorzugsweise 180 bis 220 g/l oder 50 bis 90 g/l; Chloridionen: 0,01 bis 0,18 g/l, vorzugsweise 0,03 bis 0,10 g/l.

[0048] Anstelle von Kupfersulfat als Kupferionenquelle können zumindest teilweise auch andere Kupfersalze benutzt werden. Auch die Schwefelsäure kann teilweise oder ganz durch Fluoroborsäure, Methansulfonsäure oder andere Säuren ersetzt werden. Die Chloridionen werden als Alkalichlorid (beispielsweise Natriumchlorid) oder in Form von Salzsäure zugesetzt. Die Zugabe von Natriumchlorid kann ganz oder teilweise entfallen, wenn in den Zusätzen bereits Halogenidionen enthalten sind.

[0049] Außerdem können im Bad übliche Netzmittel oder weitere übliche Zusätze enthalten sein.

[0050] Zur Herstellung des Bades werden die Zusatzstoffe und anderen Zusätze der Grundzusammensetzung hinzugefügt. Die Arbeitsbedingungen des Bades sind vorzugsweise wie folgt: pH-Wert: 0 bis 3; Temperatur: 15°C - 50°C, besonders bevorzugt 15°C - 40°C; kathodische Stromdichte: 0,5 - 12 A/dm², besonders bevorzugt 0,7 - 7 A/dm² (mittlere Stromdichte).

[0051] Das Abscheidebad kann insbesondere durch starke Anströmung und gegebenenfalls durch Einblasen von sauberer Luft derart bewegt werden, dass sich die Badoberfläche in starker Bewegung befindet. Dadurch wird der Stofftransport in der Nähe der Kathoden und Anoden maximiert, so dass eine größere Stromdichte ermöglicht wird. Auch eine Bewegung der Kathoden bewirkt eine Verbesserung des Stofftransportes an den jeweiligen Oberflächen. Ferner kann auch eine Konvektion im Bad dadurch hervorgerufen werden, dass das Werkstück, beispielsweise ein Halbleiterwafer, mit relativ hoher Geschwindigkeit im Bad rotiert, so dass sich eine Sogwirkung hin zu dessen Oberfläche einstellt. Durch die erhöhte Konvektion und Elektrodenbewegung wird eine konstante diffusionskontrollierte Abscheidung erzielt. Das Werkstück kann horizontal, vertikal und/oder durch Vibration bewegt werden. Eine Kombination mit der Lufteinblasung in das Abscheidebad ist besonders wirksam.

[0052] Das beim Abscheideprozess verbrauchte Kupfer kann elektrochemisch über Kupferanoden ergänzt werden. Beispielsweise kann für die Anoden Kupfer mit einem Gehalt von 0,02 bis 0,067 Gew.-% Phosphor verwendet werden. Sie können direkt in den Elektrolyten eingehängt werden oder in Form von Kugeln oder Stücken verwendet und hierzu in Titankörbe, die sich im Bad befinden, eingefüllt werden.

[0053] Alternativ können unlösliche Anoden eingesetzt werden. Derartige Anoden sind während des Abscheideprozesses inert und verändern daher ihre Form nicht. Dies ermöglicht eine zeitlich konstante Geometrie bei der Abscheidung. Als unlösliche Anoden kommen insbesondere Edelmetalle, wie Platin, oder auch so genannte Ventilmetalle, wie Titan, in Betracht, die mit Mischoxiden von Edelmetallen beschichtet sind, beispielsweise mit einer Beschichtung aus Rutheniumoxid und Iridiumoxid. Die unlöslichen Anoden können in Form von Streckmetall vorliegen. Um bei Verwendung von unlöslichen Anoden eine Ergänzung der Kupferionen zu erreichen, kann eine Kupferverbindung in dem Bad aufgelöst werden, oder metallisches Kupfer wird mit dem erfindungsgemäßen wässrigen sauren Kupferbad in Kontakt gebracht. Dieses Metall löst sich unter der Einwirkung von in dem Bad gelöstem Sauerstoff oder mit Hilfe von Verbindungen auf, die die oxidierte Form eines Redoxsystems bilden, beispielsweise mit Hilfe von in dem Bad gelösten Fe(III)-Ionen, die dadurch zu Fe(II)-Ionen reduziert werden. Die Fe(II)-Ionen werden an der unlöslichen Anode wieder zu Fe(III)-Ionen oxidiert. Die Fe(II)/Fe(III)-Ionen können beispielsweise von dem entsprechenden Eisensulfatsalz stammen. Die Konzentration der Fe(II)-Ionen beträgt vorzugsweise 8 - 12 g/l und die der Fe(III)-Ionen bevorzugt 1 - 5 g/l.

[0054] Anstelle eines Gleichstrom-(DC)-Verfahrens kann die Verkupferung auch mit einem Pulsstromverfahren durchgeführt werden. Derartige Pulsstromverfahren umfassen unipolare Pulsstromverfahren, bei denen der Abscheidestrom regelmäßig unterbrochen wird und bei denen sich zwischen den Abscheidepulsen Strompausen befinden, sowie Pulsumkehrverfahren (Reverse-Puls-Plating), bei denen der Strom am Werkstück während der Metallisierung zeitweise umgekehrt, d.h. anodisch geschaltet, wird. Das Reverse-Puls-Plating wurde für die elektrolytische Abscheidung insbesondere von Kupfer auf Leiterplatten mit einem hohen Aspektverhältnis entwickelt und ist beispielsweise in DE 42 25 961 C2 und DE 27 39 427 A1 beschrieben. Bei Anwendung hoher Stromdichten wird so eine verbesserte Oberflächenverteilung und Streuung in den Durchgangslöchern erreicht.

[0055] Kupfer kann sowohl in herkömmlicher Art und Weise durch Eintauchen des Werkstückes in ein sich in einem Tauchbadbehälter befindendes Abscheidebad und Polarisieren des Werkstückes gegenüber einer sich in demselben Bad befindenden Anode abgeschieden werden als auch in einem horizontalen Abscheideverfahren. Letztere Abscheideverfahren werden in horizontalen Durchlaufanlagen durchgeführt, durch die die Werkstücke in horizontaler Lage und Transportrichtung hindurch befördert und dabei mit dem Abscheidebad in Kontakt gebracht werden. Die Anoden sind ebenfalls in horizontaler Lage in der Anlage angeordnet und zwar entlang dem Transportweg für die Werkstücke. Derartige Anlagen sind beispielsweise in DE 36 24 481 A1 und DE 32 36 545 A1 offenbart. Weiterhin werden Wafer vorzugsweise in sogenannten Cup-Platern behandelt, in denen jeweils ein Wafer in horizontaler Lage oberhalb einer ebenfalls in horizontaler Lage angeordneten Anode angeordnet ist. Der Cup-Plater ist mit dem Abscheidebad gefüllt. Somit stehen sowohl der Wafer als auch die Anode mit dem Abscheidebad in Kontakt. Der Wafer rotiert während der Abscheidung.

[0056] Die folgenden Beispiele und Vergleichsbeispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung:

Fig. 1 zeigt ein Test-Layout für eine Leiterplatte, die zur Durchführung der Versuche verwendet wurde: Fig. 1a: Plattenaufbau, Fig. 1b: Lochmuster (mit Fig.1b1: linke obere Ecke des Layouts und Fig. 1b2: rechte obere Ecke des Layouts);

Fig. 2 zeigt eine schematische Querschnittsdarstellung eines mit Kupfer gefüllten BMV', das einen Dimple aufweist;

Fig. 3 zeigt eine schematische Querschnittsdarstellung eines mit Kupfer gefüllten Trench' in einem Photoresist;

Fig. 4 zeigt eine Querschnittsaufnahme durch ein BMV, das mit Kupfer gefüllt ist;

Fig. 5 zeigt ein gefülltes BMV und einen gefüllten Trench (Vergleichsversuch);

Fig. 6 zeigt ein gefülltes BMV und einen gefüllten Trench (erfindungsgemäßer Versuch).

Experimentelle Durchführung für alle Versuche:

[0057] Equipment: Comellzelle 1,8 Liter; Badbewegung mit Pumpe; keine Lufteinblasung.

[0058] Badzusammensetzung: 50 g/l Cu²⁺ (als Kupfersulfat); 150 g/l H₂SO₄; 45 mg/l Cl⁻ (als Natriumchlorid); 100 mg/l Fe²⁺ (als Eisen(II)sulfat); 300 mg/l PEG 10.000; 0,1 ml/l einer Schwefel enthaltenden Glanzbildnerlösung; 0 - 3 mg/l Leveler.

[0059] Plating-Parameter: 2 A Zellstrom; 67 min Platingzeit; 90 min @ 2 A; Dummyplating vor Beginn der Experimente zur Einarbeitung des Bades.

[0060] Panelparameter: 620 mm x 457 mm große, 1,5 mm dicke FR4-Test-Leiterplatte mit vier Lagen mit Durchgangslöchern und BMVs in Gruppen mit den Größen: Durchgangslöcher 10 (Durchmesser): 250 µm (Position A); BMVs 5a, 5b: (Durchmesser x Tiefe) 150 µm x 60 µm (Position B), 150 µm x 80 µm (Position C), 125 µm x 80 µm (Position C), 100 µm x 80 µm (Position C) (siehe Fig. 1b: Gesamtansicht und Detailansichten: linke obere Ecke: Ansicht Fig. 1b1, rechte obere Ecke: Ansicht Fig. 1b2); Gesamtanzahl: 6480 BMVs, 1728 Durchgangslöcher; asymmetrischer Aufbau der Platte mit (von oben) 5 µm Kupferkaschierung (α), 60 µm Prepreg (β), 18 µm Kupfer (γ), 1500 µm FR4-Kem (δ), 18 µm Kupfer (ε), 80 µm Prepreg (ζ), 5 µm Kupferkaschierung (η) (siehe Fig. 1a).

Ausführungsbeispiel 1:

[0061] Leveler: NH₂-Gly-Leu-OH

[0062] Die Leiterplatten wurden mit unterschiedlichem Levelergehalt im Bad mit Kupfer beschichtet. Zum Vergleich wurde zunächst ein Versuch ohne Leveler durchgeführt. Anschließend wurden erfindungsgemäße Versuche mit ansteigendem Levelergehalt durchgeführt. Die Auswertung erfolgte durch Entnahme von Schliffen an einer zuvor definierten Position auf der Leiterplatte. Als Maß für das Verfüllen eines BMV wurde der Dimple verwendet. In Fig. 2 ist die Ermittlung dieser Prüfgröße schematisch gezeigt: Die mittels herkömmlicher Verfahren elektrisch leitend gemachte Wand eines BMV ist mit 1 bezeichnet. Diese leitfähige Schicht geht auf der Oberfläche der angrenzenden Photoresistschicht 2 in eine Oberflächenmetallisierung 3 über, beispielsweise eine Leiterbahn. Der Fuß der Metallisierung in dem BMV steht mit einer Kupferlage 4 in elektrischem Kontakt. Das BMV ist mit dem erfindungsgemäßen Verfahren elektrolytisch mit Kupfer 5 gefüllt. Allerdings ist ein oberer Bereich 6 nicht mit Kupfer gefüllt (Dimple).

[0063] Es werden folgende Größen ermittelt (die Parameter A1, A2, A3, B1 und Tiefe sind Fig. 2 zu entnehmen):

$$\text{Lochrandabflachung} = (1 - (\text{Mittelwert von A1 und A2}) / A3) \times 100$$

$$\text{Streuung (minimal)} = B1 / (\text{Mittelwert von A1 und A2}) \times 100$$

$$\text{Füllverhältnis} = B1 / (\text{Tiefe} + (\text{Mittelwert von A1 und A2})) \times 100$$

A1 und A2 werden in einem Abstand von 15 µm von der Lochkante aus ermittelt.

[0064] Der ski slope der Kuperoberfläche in einem gefüllten Trench ist Fig. 3 zu entnehmen. Dort ist ein Kanal 7 in einem Photoresist 8 gezeigt. Die untere Hälfte des Kanals ist mit Kupfer 9 gefüllt. Dieses Kupfer 9 steht mit einer Kupferlage 4 in elektrischem Kontakt.

[0065] Es wird folgende Größe ermittelt (die Parameter a und b sind Fig. 3 zu entnehmen):

$$\text{Ski slope [\%]} = ((b - a) / a) \times 100$$

[0066] In Fig. 4 ist eine Querschnittsansicht durch ein BMV nach Metallisierung der Platte durch ein Loch mit einem Durchmesser von 100 µm gezeigt. Die Konzentration des Levelers NH₂-Gly-Leu-OH betrug 0,3 mg/l.

Ausführungsbeispiel 2:

[0067] NH₂-Gly-Leu-OH zeigt BMV-Filling-Eigenschaften. Im Gegensatz zu herkömmlichen Levelern verursachen die Aminosäuren und Peptide jedoch niemals einen Ski-slope. Dieser vorteilhafte Effekt kann genutzt werden, um die Lineshape in Bädern zum Füllen von BMVs gezielt zu beeinflussen, ohne das BMV-Filling zu verschlechtern. Zur Untersuchung der Line shape wurde eine Testplatte verkupfert, die Kanäle aufwies, wie sie durch Photoresiste hervorgerufen werden. Diese Kanäle wurden unter den angegebenen Bedingungen mit Kupfer gefüllt, wobei als Leveler NH₂-Gly-Leu-OH, wie in Ausführungsbeispiel 1 angegeben, verwendet wurde. Die Kupferschicht wuchs regelmäßig auf und bildete eine rechteckige Struktur im Graben (Fig. 6).

[0068] Dies wird jedoch mit herkömmlichen Levelern nicht beobachtet, die für das Via Filling üblicherweise verwendet werden. Für einen derartigen Vergleichsversuch wurde kein NH₂-Gly-Leu-OH als Leveler verwendet, sondern ein Cu-pracid® HL Bad von Atotech mit BMV-filling Eigenschaften. In diesem Falle war eine konkave Abscheidungsform zu beobachten (Fig. 5). Diese konkave Abscheidungsform ist für die nachfolgenden Prozessschritte einer Leiterplatte (CMP-

Verfahren) sehr nachteilig und sollte daher unbedingt verhindert werden.

Patentansprüche

1. Wässriges saures Bad zum elektrolytischen Abscheiden von Kupfer, enthaltend mindestens eine Kupferionenquelle, mindestens eine Säureionenquelle, mindestens eine Brightener-Verbindung und mindestens eine Leveler-Verbindung, **dadurch gekennzeichnet, dass** mindestens eine Leveler-Verbindung ausgewählt ist aus der Gruppe, umfassend synthetisch hergestellte unfunktionalisierte Peptide, synthetisch hergestellte funktionalisierte Aminosäuren und synthetisch hergestellte funktionalisierte Peptide.
2. Wässriges saures Bad zum elektrolytischen Abscheiden von Kupfer nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Peptide und/oder Aminosäuren mit Polyalkylenglykol- und/oder mit Polyalkylenimin- und/oder mit Polyvinylalkoholgruppen funktionalisiert sind.
3. Wässriges saures Bad zum elektrolytischen Abscheiden von Kupfer nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Polyalkylenglykol- und/oder Polyalkylenimin-Gruppen die allgemeine chemische Formel $-(X-CHR-CH_2)_n-R'$ haben, wobei X O oder NH ist, R H oder Methyl ist, jedes X und jedes R in einem $(X-CHR-CH_2)$ unabhängig von jedem X und R in einem anderen $(X-CHR-CH_2)$ gewählt werden können, n eine ganze Zahl von 2 bis 1000 ist und R' H, Alkyl oder Aryl ist.
4. Wässriges saures Bad zum elektrolytischen Abscheiden von Kupfer nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** $-(X-CHR-CH_2)_n-R'$ aus der Gruppe ausgewählt ist, umfassend Homo-Polyethylenglykol-Radikale, Homo-Polypropylenglykol-Radikale, Homo-Polyethylenimin-Radikale und Copolymer-Radikale aus mindestens zwei Einheiten, ausgewählt aus der Gruppe, umfassend Ethylenglykol-, Propylenglykol- und Ethylenimin-Einheiten.
5. Wässriges saures Bad zum elektrolytischen Abscheiden von Kupfer nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Copolymer-Radikale durch Blockcopolymere gebildet sind, umfassend Ethylenglykol- und Propylenglykol-Einheiten.
6. Wässriges saures Bad zum elektrolytischen Abscheiden von Kupfer nach einem der Ansprüche 3 - 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** $-(X-CHR-CH_2)_n-R'$ ein mittleres Molekulargewicht von 300 - 35.000 Dalton hat.
7. Wässriges saures Bad zum elektrolytischen Abscheiden von Kupfer nach einem der Ansprüche 3 - 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** $-(X-CHR-CH_2)_n-R'$ ein mittleres Molekulargewicht von 800 - 15.000 Dalton hat.
8. Wässriges saures Bad zum elektrolytischen Abscheiden von Kupfer nach einem der Ansprüche 3 - 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** n 20 - 500 ist,
9. Wässriges saures Bad zum elektrolytischen Abscheiden von Kupfer nach einem der Ansprüche 3 - 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** R' C₁-C₈-Alkyl oder C₅-C₁₂-Aryl ist.
10. Wässriges saures Bad zum elektrolytischen Abscheiden von Kupfer nach einem der Ansprüche 3 - 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** R' H ist.
11. Wässriges saures Bad zum elektrolytischen Abscheiden von Kupfer nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Peptide Oligopeptide sind, enthaltend 2 - 10 Aminosäureeinheiten.
12. Wässriges saures Bad zum elektrolytischen Abscheiden von Kupfer nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** sich am C-Terminus mindestens eines unfunktionalisierten oder funktionalisierten Peptids eine End-Aminosäure befindet, die ausgewählt ist aus der Gruppe, umfassend Leucin, Isoleucin, Methionin, Phenylalanin, Tryptophan, Asparagin, Glutamin, Thyrosin, Lysin, Arginin, Histidin.
13. Wässriges saures Bad zum elektrolytischen Abscheiden von Kupfer nach einem der Ansprüche 1 - 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** das unfunktionalisierte oder funktionalisierte Peptid mindestens eine beta-Aminosäure enthält, die ausgewählt ist aus der Gruppe, umfassend beta-Alanine, beta-Phenylalanin, beta-Tryptophan, beta-Thyrosin, beta-Leucin, beta-Isoleucin, beta-Glutamin, beta-Glutaminsäure, beta-Histidin, beta-Methionin, Asparaginsäure.

14. Wässriges saures Bad zum elektrolytischen Abscheiden von Kupfer nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** mindestens eine Brightener-Verbindung ausgewählt ist aus der Gruppe, umfassend organische Thiol-, Sulfid-, Disulfid- und Polysulfid-Verbindungen.

15. Verfahren zum elektrolytischen Abscheiden von Kupfer auf einem Werkstück, umfassend: (i) Bereitstellen des wässrigen sauren Bades zum elektrolytischen Abscheiden von Kupfer nach einem der Ansprüche 1 - 14 sowie mindestens eine Anode, (ii) In-Kontakt-Bringen des Werkstückes und mindestens einer Anode mit dem wässrigen sauren Bad und (iii) Erzeugen eines elektrischen Stromflusses zwischen dem Werkstück und der mindestens einen Anode, so dass Kupfer auf dem Werkstück abgeschieden wird.

16. Verfahren zum elektrolytischen Abscheiden von Kupfer nach Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Werkstück eine Leiterplatte, ein Chip Carrier oder ein Halbleiterwafer ist.

17. Verfahren zum elektrolytischen Abscheiden von Kupfer nach einem der Ansprüche 15 und 16, **dadurch gekennzeichnet, dass** Kupfer in Trenches und BMVs der Leiterplatten, Chip Carrier oder Wafer abgeschieden wird.

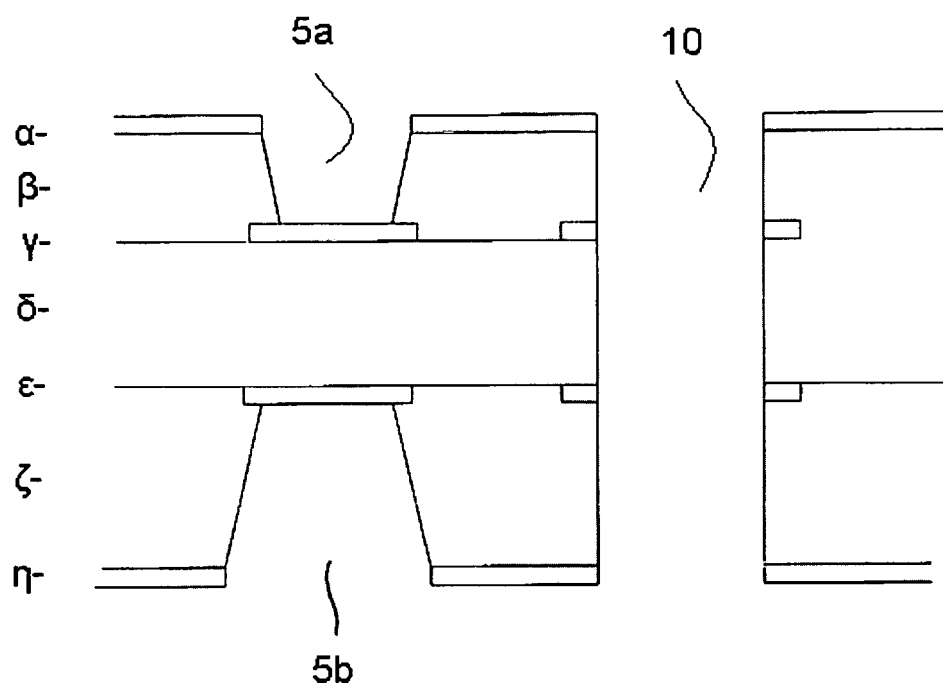


Fig. 1 a

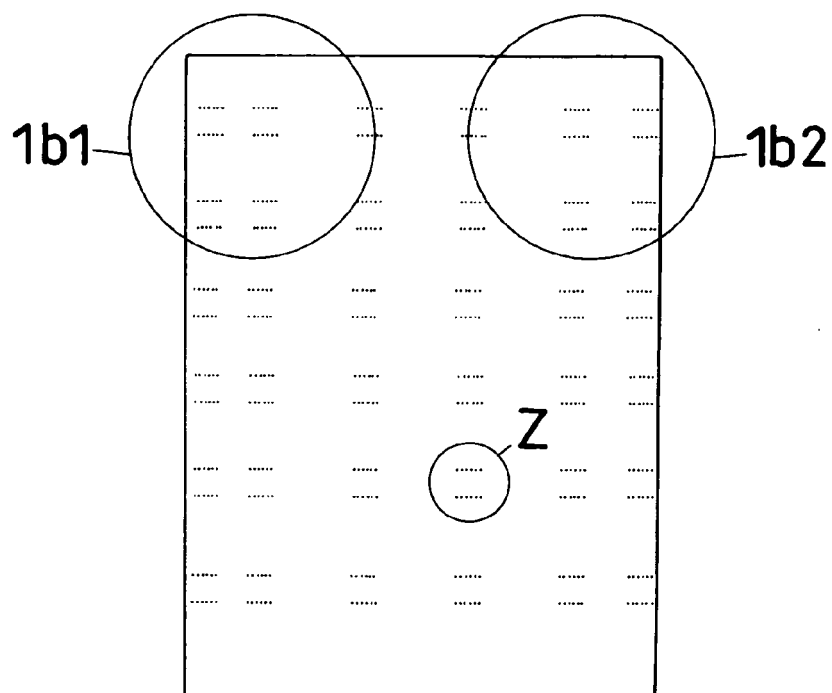


Fig.1b

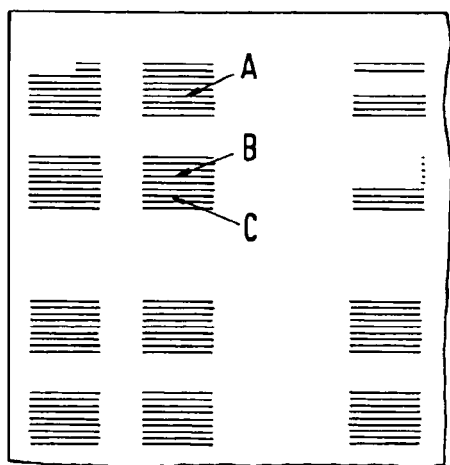


Fig.1b1

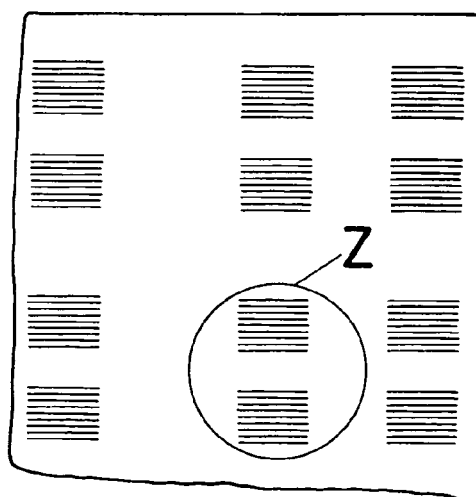


Fig.1b2

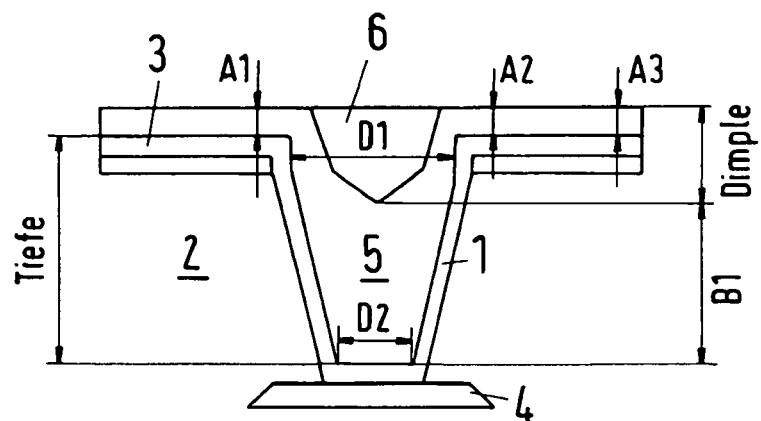


Fig.2

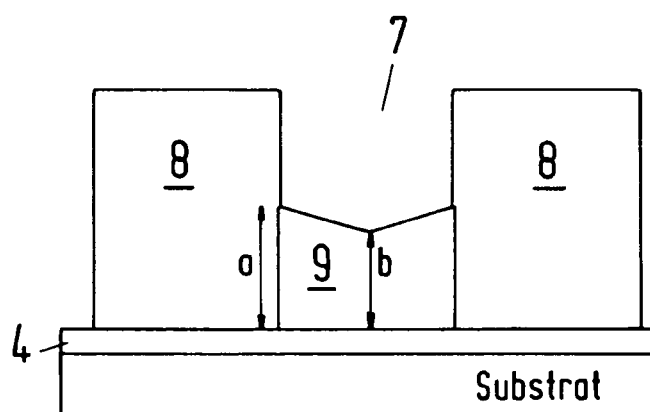


Fig.3

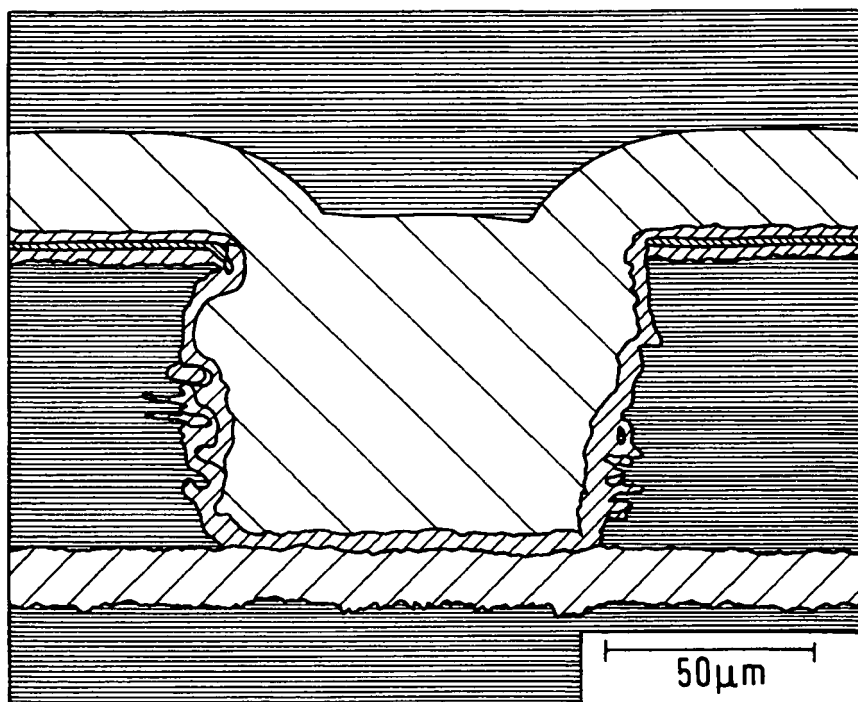


Fig.4

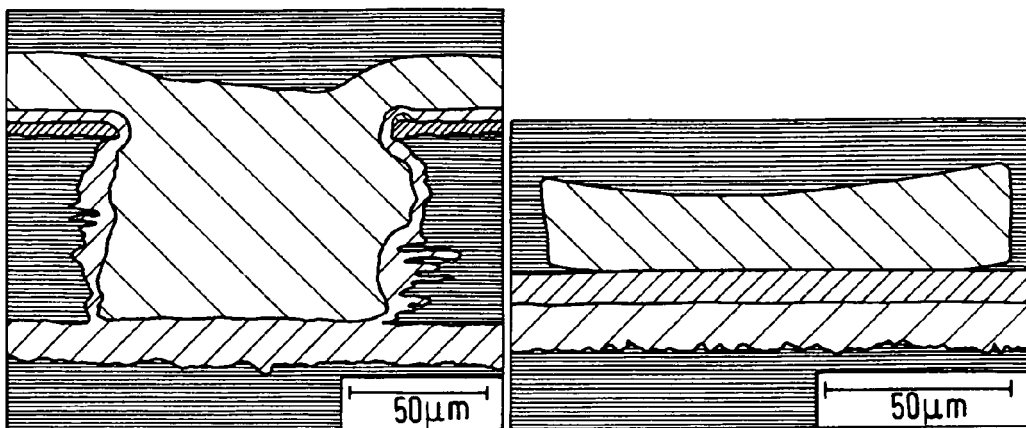


Fig.5

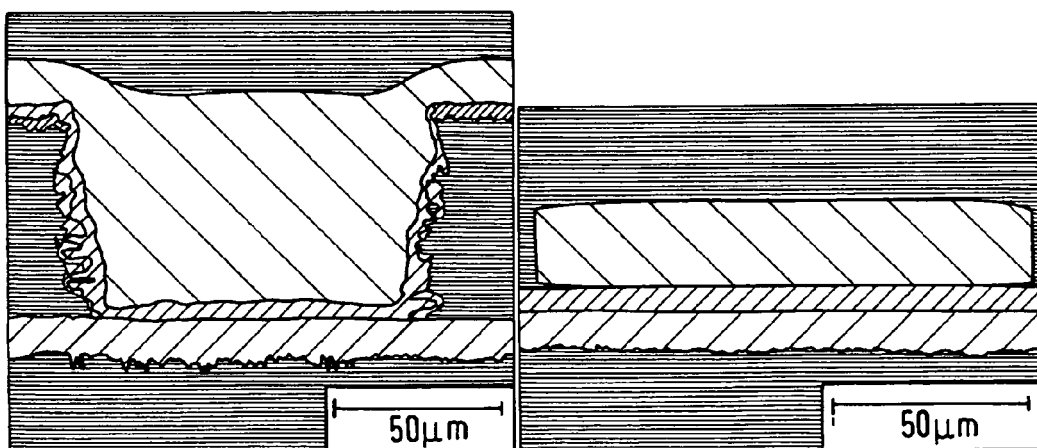


Fig.6



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 08 00 8111

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	GB 1 107 198 A (COWLES CHEM CO) 20. März 1968 (1968-03-20) * Spalte 1, Zeilen 14-23 * * Spalte 5, Zeilen 43-49 * * Spalte 6, Zeilen 14-27 * * Spalte 7, Zeile 58 - Spalte 8, Zeile 3 * * Ansprüche 5,14 * -----	1,14-17	INV. C25D3/38 H05K3/24 H05K3/42 ADD. C25D5/18
X	US 5 972 192 A (DUBIN VALERY [US] ET AL) 26. Oktober 1999 (1999-10-26) * Seite 1, Zeilen 33-48 * * Seite 2, Zeilen 5-37 * * Beispiel 15 * * Ansprüche 1,7 * -----	1,15	
X	US 6 261 433 B1 (LANDAU UZIEL [US]) 17. Juli 2001 (2001-07-17) * Spalte 17, Zeile 57 - Spalte 18, Zeile 63 * * Spalte 19, Zeilen 10,11 * * Spalte 19, Zeilen 19,20 * -----	1,15-17	
D,A	US 2 876 178 A (MCCOY EWALD H) 3. März 1959 (1959-03-03) * Spalte 2, Zeilen 25-56 * -----	1,15	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) C25D H05K
D,A	US 2002/195351 A1 (LU CHIH-SHENG [TW] ET AL) 26. Dezember 2002 (2002-12-26) * Absätze [0023], [0026] * * Beispiel 1 * * Ansprüche 1,11 * -----	1,15-17	
D,A	US 5 215 645 A (DIFRANCO DINO F [US] ET AL) 1. Juni 1993 (1993-06-01) * Spalte 9, Zeilen 8-22 * -----	1,15	
		-/-	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 30. September 2008	Prüfer Le Hervet, Morgan
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

8
EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 08 00 8111

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
A	US 3 111 465 A (FRANK PASSAL) 19. November 1963 (1963-11-19) * Spalte 1, Zeile 23 - Spalte 2, Zeile 66 * * Ansprüche 1,9 * -----	1,15	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 30. September 2008	Prüfer Le Hervet, Morgan
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

8
EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 08 00 8111

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

30-09-2008

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 1107198 A	20-03-1968	KEINE	
US 5972192 A	26-10-1999	KEINE	
US 6261433 B1	17-07-2001	US RE40218 E1	08-04-2008
US 2876178 A	03-03-1959	KEINE	
US 2002195351 A1	26-12-2002	JP 2003003290 A	08-01-2003
US 5215645 A	01-06-1993	AU 640169 B2	19-08-1993
		AU 6341790 A	18-04-1991
		BR 9006918 A	26-11-1991
		CA 2041665 A1	14-03-1991
		CN 1053818 A	14-08-1991
		DE 69031905 D1	12-02-1998
		DE 69031905 T2	16-04-1998
		EP 0443009 A1	28-08-1991
		HU 59185 A2	28-04-1992
		IE 903322 A1	10-04-1991
		IL 95672 A	18-06-1996
		JP 4501887 T	02-04-1992
		JP 3058445 B2	04-07-2000
		WO 9104358 A1	04-04-1991
US 3111465 A	19-11-1963	KEINE	

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- US 2876178 A [0004] [0029]
- US 5215645 A [0005] [0029]
- US 20040188263 A1 [0006] [0029]
- US 20020195351 A1 [0008] [0031]
- DE 4225961 C2 [0054]
- DE 2739427 A1 [0054]
- DE 3624481 A1 [0055]
- DE 3236545 A1 [0055]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **P.M.Vereecken et al.** The chemistry of additives In damascene copper plating. *IBM J. Res. & Dev.*, Januar 2005, vol. 49 (1), 3-18 [0007]
- **F. Albericio.** Developments in peptide and amide synthesis. *Current Opinion in Chemical Biology*, 2004, vol. 8, 211-221 [0022]
- **F. M. Veronese.** Peptide and protein PEGylation: a review of problems and solutions. *Biomaterials*, 2001, vol. 22, 405-417 [0027]